



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Koichiro NAGARE, et al.

Appln. No.: 09/993,621

Group Art Unit: 1764

Confirmation No.: 8241

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: November 27, 2001

February 13, 2002

For: PRODUCTION PROCESS FOR PRODUCT OF DEHYDRATION REACTION AND  
APPARATUS USED FOR THE PRODUCTION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

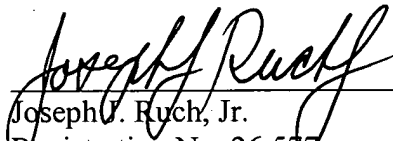
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

  
Joseph U. Ruch, Jr.  
Registration No. 26,517

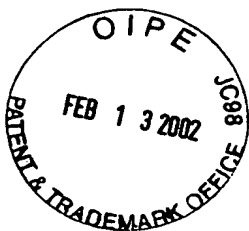
Enclosures: Japan 2000-361896

Date: February 13, 2002

**RECEIVED**

FEB 15 2002

**TC 1700**



Koichiro NAGARE, et al.  
Production process for product of dehydration  
reaction and apparatus used for the production  
Filed: February 13, 2002  
Atty. Docket: Q66977 Joseph J. Ruch, Jr.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-361896

出 願 人

Applicant(s):

株式会社日本触媒

RECEIVED

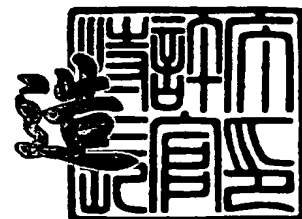
FEB 15 2002

TC 1700

2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3102350

【書類名】 特許願

【整理番号】 K7803

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/26

【発明の名称】 脱水反応生成物の製造方法及びそれに用いられる脱水反応装置

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

        【氏名】 流 浩一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

        【氏名】 宇野 亨

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

        【氏名】 恩田 義幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

        【氏名】 湯浅 務

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脱水反応生成物の製造方法及びそれに用いられる脱水反応装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、

該脱水反応工程は、反応槽、コンデンサ及び該反応槽と該コンデンサとを接続する連結管を必須とする脱水反応装置を用いて行われ、

該脱水反応装置は、該反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) と該連結管の総水平換算長さ  $B$  ( $m$ ) とが、

$$0.05 < (B^3 / A) < 35$$

の要件を満たすものである

ことを特徴とする脱水反応生成物の製造方法。

【請求項 2】 前記脱水反応工程は、アルコールと（メタ）アクリル酸とを含む反応液をエステル化反応させてエステルを生成する工程、及び／又は、アミンと（メタ）アクリル酸とを含む反応液をアミド化反応させてアミドを生成する工程である

ことを特徴とする請求項 1 記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項 3】 前記反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) は、 $0.1 \sim 100 m^3$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項 4】 前記配管は、勾配 ( $\theta$ ) が設けられたものであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項 5】 前記勾配 ( $\theta$ ) は、 $0.3 \sim 70^\circ$  であることを特徴とする請求項 4 記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項 6】 前記脱水反応生成物は、セメント添加剤の製造原料として用いられる

ことを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の脱水反応生成物の製造方法

。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の脱水反応生成物の製造方

法に用いられる

ことを特徴とする脱水反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応生成物の製造方法及びそれに用いられる脱水反応装置並びにそれらにより得られるセメント添加剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法は、エステル化やアミド化等の脱水反応を伴う反応により生成する各種のエステルやアミド等の製造に適用されている。このようなエステルやアミド等は、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系単量体や（メタ）アクリル酸アミド系単量体等として、各種の重合体の製造原料として有用である。このような重合体は、例えば、セメント添加剤（セメント分散剤）や炭酸カルシウム、カーボンプラック、インク等の顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、石炭・水スラリー（CWM）用分散剤、増粘剤等の化学製品に好適に用いられることになる。

【0003】

ところで、脱水反応工程では、エステル化反応やアミド化反応等が化学平衡に達する反応であるゆえに、副生する生成水を反応系から除去しないと、すなわち生成水が反応系に溜まると、エステル化物やアミド化物等を生成する反応が進まなくなる。そのため、脱水溶剤を用い、これと生成水とを留出（共沸）させることにより生成水を取り除くことが行われる。例えば、留出物から生成水を分離除去し、脱水溶剤を反応系に還流させて反応を行い、反応終了後にエステル化物やアミド化物等を含む反応槽から脱水溶剤を留去して取り除く手法がとられている。

【0004】

特開平9-328346号公報には、比較例1及び2に、反応器（セパラブルフラスコ）に温度計、攪拌機及び水分離器を設け、生成水を分離できるようにした

反応装置に、原料としてメタクリル酸及びメトキシポリエチレングリコール（オキシエチレン基の平均付加モル数：10モル）、酸触媒として硫酸（比較例1）又はパラトルエンスルホン酸（比較例2）、重合禁止剤としてフェノチアジン、脱水溶剤としてシクロヘキサンを仕込み攪拌しながら加熱し、常圧下にシクロヘキサン-水共沸物を留出させ、生成水を水分離器で除去しながらシクロヘキサンを還流させてエステル化反応を行い、エステル反応終了後、使用したシクロヘキサンを留去し、目的とするエステル化物を合成する方法が開示されている。

## 【0005】

しかしながら、このような製造方法においては、溶剤と生成水との共沸物を留出し凝縮するときや溶剤を留去するときに、ゲル状物が形成されるという問題があった。このようなゲル状物の一部は反応槽内に不純物として溜まることになり、例えば、該不純物がコンデンサ等の装置や連結管等の内壁に付着すると、コンデンサや連結管内の流体の流れを悪くし、ひいては閉塞する等により、製造工程に不具合をきたすおそれがあり、また、生成物中に混入すると、各種の重合体の製造原料として用いたときに、該重合体から製造される化学製品中に混入されて、その性能や品質を低下させる原因となる。例えば、セメント添加剤は、セメント組成物の流動性を向上させると共に、硬化物の強度や耐久性等も向上させる作用を有するものであるが、不純物の混入により、その性能や品質が低下すると、土木・建築構造物等の硬化物の強度や耐久性等が低下して安全性の低下や修復コストの増大等の問題が生じるおそれがある。

## 【0006】

特開平2000-159881号公報には、ゲル化防止剤を作用させることが開示され、特願平11-112535号公報には、反応槽とコンデンサの間の連結管を二重管にする等により加温（保温）する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、ゲル状物の形成に起因する製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができないことから、ゲル状物の形成が十分に抑制されるように、反応槽及びコンデンサにより構成される脱水反応装置の構造をより工夫する研究の余地があった。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、副生する生成水を反応系から除去しつつ、ゲル状物の形成が十分に抑制されるようにすることにより、製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができる脱水反応生成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、上記脱水反応工程は、反応槽、コンデンサ及び上記反応槽と上記コンデンサとを接続する連結管を必須とする脱水反応装置を用いて行われ、上記脱水反応装置は、上記反応槽の容量  $A \text{ (m}^3\text{)}$  と上記連結管の総水平換算長さ  $B \text{ (m)}$  とが、

$$0.05 < (B^3 / A) < 35$$

の要件を満たすものである脱水反応生成物の製造方法である。

本発明はまた、上記脱水反応生成物の製造方法に用いられる脱水反応装置でもある。

## 【0009】

本発明者らは、高品質の脱水反応生成物を効率良く製造するべく鋭意研究を進めた結果、通常では反応液中に重合禁止剤が存在するためゲル状物の形成が抑制されているが、脱水反応工程で用いる脱水反応装置において重合禁止剤が作用しない液溜まり、すなわち反応槽から留出する留出物の液溜まりが生じるとゲル状物が形成されることにまず着目し、このような液溜まりが生じることが十分に抑制されるように脱水反応装置を工夫すればよいことを見出した。具体的には、(1) 反応槽とコンデンサとを繋ぐ連結管に関し、特定の数式により算出される値が特定の範囲内となるように設定すること、(2) その連結管に勾配を設けることにより、液溜まりの発生を抑制して上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。また、このような脱水反応装置を用



いた脱水反応生成物の製造方法により得られる生成物が高品質のものとなることから、この生成物をセメント添加剤用重合体等の製造原料として好適に用いることができることも見出した。

以下に、本発明を詳述する。

#### 【0010】

本発明の脱水反応生成物の製造方法は、重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる。また、このような脱水反応生成物の製造方法の通常実施される形態では、脱水反応工程に続けて、後述する中和工程、溶剤留去工程等を含んでなる。

#### 【0011】

先ず、上記脱水反応工程において用いられる本発明における装置について説明する。

上記脱水反応工程は、反応槽、コンデンサ及び該反応槽と該コンデンサとを接続する連結管を必須とする脱水反応装置を用いて行われる。このような脱水反応装置を用いて、反応槽により脱水反応を行いつつ、コンデンサを用いて凝縮液化操作を行うことになる。

#### 【0012】

上記反応槽とは、反応器や、反応容器、反応釜等と同じ意味内容で用いられるものであって、脱水反応を行うことができる容器であれば特に限定されるものではない。反応槽の形状は、特に限定されるものではない。多角型、円筒型等があるが、攪拌効率、取扱い性、汎用性等の点から円筒型が好ましい。また邪魔板の有無は問わない。反応槽の加熱方式は外部ジャケットにスチーム等の熱媒を接触させることによって加熱するものであっても良いし、反応槽の内部にコイル等の伝熱装置を備えていて加熱するものであっても良い。このような反応槽の内部の材質としては特に限定されず、公知の材質が使用できるが、例えば、SUS製、好ましくは、耐蝕性の点から、SUS304、SUS316、SUS316L、より好ましくは、SUS316、SUS316L等が挙げられる。また、反応槽の内部にグラスライニング加工等が施されて反応原料及び生成物に対して不活性なものとしてもよい。このような反応槽は、通常では脱水反応を均一に効率よく行

うため攪拌機が備えられている。攪拌機は特に限定されるものではない。攪拌機は通常、電動モーター、軸、攪拌機から構成されるがその攪拌翼も形状を問わない。攪拌機としては、デスクタービン、ファンタービン、わん曲ファンタービン、矢羽根タービン、多段ファンタービン翼、ファウドラ翼、ブルマージン型、角度付き羽根、プロペラ型、多段翼、アンカー型、ゲート型、二重リボン翼、スクリュー翼、マックスブレンド翼等を挙げることができ、なかでも多段ファンタービン翼、ファウドラ翼が汎用性の点で好ましい。

#### 【0013】

上記コンデンサとは、反応槽から生じる留出物を凝縮液化させる装置であり、該凝縮液化は、冷却液である管外流体と留出物とを熱交換させることにより行われる。なお、留出物とは、脱水反応工程やその他の工程により反応槽から留出されるものすべてを意味する。すなわち反応槽から留去される反応生成水や、水溶液の形態で仕込まれる原料からの生成水、必要に応じて生成水と共沸させるために用いられる脱水溶剤の他、留出された（メタ）アクリル酸等の反応原料等を含むものを意味し、その形態としては、ガス状、液状等が挙げられる。

#### 【0014】

上記コンデンサの材質としては、SUS304、SUS316、SUS316L等のSUS製や炭素鋼（CS）等、公知のものが使用できる。ゲル状物の発生をより低減するために、内面を鏡面仕上げやガラスライニング加工されたコンデンサを使用できるが、加工やメンテナンスにかかるコストの点から、SUS304、SUS316、SUS316L、好ましくは、SUS316、SUS316L等のSUS製のコンデンサを用いることが好ましく、このようなコンデンサを用いた場合でも、本発明の作用効果を発揮させることができる。

#### 【0015】

上記コンデンサの伝熱面積としては、反応槽の容積等によって異なるが、例えば、反応槽 $30\text{ m}^3$ では、 $50\sim 500\text{ m}^2$ とすることが好ましい。より好ましくは、 $100\sim 200\text{ m}^2$ である。このようなコンデンサに使用される冷却媒体としては、例えば、水やオイル等が挙げられる。

#### 【0016】

上記脱水反応工程では、反応槽、コンデンサ、それらをつなぐ連結管以外の装置を用いてもよく、用いなくてもよいが、脱水反応が化学平衡となる場合には、反応によって生成される反応生成水を反応槽から取り除くと反応が進行することから、コンデンサに水分離器を接続することが好ましい。このような工程では、（１）反応槽中で発生する生成水を取り除きやすくするため、必要により反応液に脱水溶剤を混合し、該脱水溶剤と水とを共沸させることにより気化された留出物を生じさせる操作、（２）該留出物が反応槽とコンデンサとを接続する連結管を通過してコンデンサに入り、該コンデンサ中で留出物を凝縮液化させる操作、（３）凝縮液化された留出物をコンデンサに接続された水分離器中で脱水溶剤と水とに分離する操作、（４）分離された脱水溶剤を反応槽中に還流させる操作、等の操作が行われることになる。

#### 【 0 0 1 7 】

上記脱水反応工程において用いられる脱水反応装置は、上記反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) と上記連結管の総水平換算長さ  $B$  ( $m$ ) とが、

$$0.05 < (B^3 / A) < 35$$

の要件を満たすものである。このような脱水反応装置を図 1 及び図 2 を用いて説明する。

#### 【 0 0 1 8 】

図 1 及び図 2 は、本発明における脱水反応装置を例示した概念図である。

図 1 では、反応槽及びコンデンサと共に、水分離器をも備えて構成された脱水反応装置の一形態が示されている。この形態では、反応槽、コンデンサ、水分離器、ストレーナー及びポンプが設置され、それぞれを接続する配管が設けられた構成となっている。また、反応槽とコンデンサとを接続する連結管は、反応槽を出た留出物が上昇した後にコンデンサに向かい、次いで下降してコンデンサに入るような形状となっている。この場合、反応槽中で気化された留出物は連結管を通過してコンデンサに入り、コンデンサ中で凝縮液化された留出物が水分離器中で脱水溶剤と水とに分離されることにより、生成水が反応槽中から取り除かれると共に、脱水溶剤がストレーナーによりろ過されてポンプにより反応槽中に還流されることになる。このような、脱水反応装置は、比較的規模の大きな装置に好適

に適用されることになる。

【0019】

図2でも、反応槽及びコンデンサと共に、水分離器をも備えて構成された脱水反応装置の一形態が示されている。この形態では、反応槽、コンデンサ及び水分離器が設置され、反応槽とコンデンサとを接続する連結管が設けられ、コンデンサと水分離器とが連結された構成となっている。また、反応槽とコンデンサとを接続する連結管は、反応槽を出た留出物が上昇した後にコンデンサに向かい、反応槽よりも高い位置に設置されたコンデンサに入るような形状となっている。この場合、反応槽中で気化された留出物は連結管を通過してコンデンサに入り、コンデンサ中で液化された留出物が水分離器中で脱水溶剤と水とに分離されることにより、生成水が反応槽中から取り除かれることになる。このような、脱水反応装置は、比較的規模の小さな装置に好適に適用されることになる。

【0020】

本発明では、図1及び図2において、反応槽の容量 $A$  ( $m^3$ ) と反応槽とコンデンサとを接続する連結管の総水平換算長さ $B$  (m) との関係を上記の要件を満たすように設定することになる。これにより、脱水反応工程における反応槽とコンデンサとを接続する配管内にゲル状物が形成するような液溜まりが生じることが抑制されて本発明の作用効果が発揮されることになる。 $B^3 / A$ の値が0.05以下であると、反応槽とコンデンサとの距離が短くなり過ぎてこれらを容易に設置することができなくなり、装置のメンテナンスも困難となる。 $B^3 / A$ の値が35を超えると、連結管内でゲル状物が生じること起因して、製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができないこととなる。より好ましくは、 $0.05 < (B^3 / A) < 2$ 、更により好ましくは $0.1 < (B^3 / A) < 1$ である。

【0021】

上記脱水反応装置において、反応槽やコンデンサにおける連結管の接続位置としては特に限定されるものではない。また、1つの反応槽に対してコンデンサを1個設置してもよく、複数個設置してもよいが、脱水反応装置を作製するコストの点から、1つの反応槽に対してコンデンサを1個設置することが好ましい。1つ

の反応槽に対してコンデンサを複数個設置する場合には、各コンデンサは同一であってもよく異なっているいてもよい。また、反応槽と各コンデンサとの上記の関係も同一であってもよく異なっているいてもよい。

#### 【0022】

上記反応槽の容量  $A$  ( $\text{m}^3$ ) とは、反応槽全体の容量を意味し、反応槽の作製や脱水反応の規模等の点から、 $0.0001 \sim 100 \text{ m}^3$  であることが好ましい。 $0.0001 \text{ m}^3$  未満であると、脱水反応生成物を効率的に生成することができないおそれがあり、 $100 \text{ m}^3$  を超えると、反応槽の作製が困難となるおそれがある。より好ましくは、 $0.001 \sim 80 \text{ m}^3$  である。また、工業的に効率のよい製造方法とするには、 $0.1 \sim 100 \text{ m}^3$  であることが好ましい。より好ましくは、 $1.0 \sim 50 \text{ m}^3$  である。なお、反応槽中の反応液の容量については特に限定されるものではないが、反応槽の攪拌効率等の点から、反応槽全体の容量を  $100\%$  とすると、 $5 \sim 95\%$  の容量とすることが好ましい。より好ましくは、 $20 \sim 90\%$  である。

#### 【0023】

上記連結管の総水平換算長さ  $B$  (m) とは、反応槽における留出物の出口からコンデンサにおける留出物の入口までの水平換算長さを合計した値を意味し、例えば、図1及び図2では1つの反応槽に対してコンデンサを1個設置しているため図中に示された長さとなる。また、1つの反応槽に対してコンデンサを複数個設置している場合には、各配管の水平換算長さを合計した値となる。すなわち配管の水平換算長さとは、反応槽における留出物の出口からコンデンサにおける留出物の入口までの直線距離を意味するものではなく、反応槽における留出物の出口の中心に垂線を引き、コンデンサにおける留出物の入口の中心に垂線を引いた際の該垂線間の最短距離であり、配管の総水平換算長さとは、各配管の水平換算長さを合計した値である。なお、反応槽における留出物の出口及びコンデンサにおける留出物の入口の形状や、連結管の断面形状は、通常では円であるが、特に限定されるものではなく、その中心は形状に合わせて適宜設定されることになる。

#### 【0024】

上記反応槽の容量  $A$  ( $\text{m}^3$ ) と上記連結管の総水平換算長さ  $B$  (m) との関係の

いくつかの例を図 3 のグラフに示す。このグラフでは、一定の反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) の値を示す各直線において、 $B$  ( $m$ ) と  $B^3 / A$  との関係を示している。本発明では、このグラフ中に示す  $B^3 / A$  が 0.05 となる点線と 3.5 となる点線との間に入るように  $A$  ( $m^3$ ) と  $B$  ( $m$ ) の値を適宜設定することになる。

## 【0025】

本発明ではまた、反応槽とコンデンサとを接続する連結管は、勾配 ( $\theta$ ) が設けられたものであることが好ましい。これにより、連結管内にゲル状物が形成するような液溜まりが生じることがより確実に抑制されることになる。このような勾配 ( $\theta$ ) は、水平より上向きに設けられてもよく、水平より下向きに設けられてもよいが、連結管でたとえゲル状物が生成しても決して反応槽の脱水反応生成物に該ゲル状物が混入しないようにするためには、図 1 に示す如く反応槽側からコンデンサ側に向かって下向きに勾配 ( $\theta$ ) が設けられることが好ましい。

## 【0026】

上記勾配 ( $\theta$ ) の値としては特に限定されず、例えば、反応槽とコンデンサとの配置や留出物の液溜まりの抑制をより確実に行うこと等を考慮すると、 $0.3 \sim 70^\circ$  であることが好ましい。 $0.3^\circ$  未満であると、留出物の液溜まりの発生をより確実に行うことができないおそれがあり、 $70^\circ$  を超えると、反応槽とコンデンサとの配置を容易にしにくくなるおそれがある。より好ましくは、 $0.5 \sim 45^\circ$  であり、更に好ましくは、 $1 \sim 30^\circ$  である。

## 【0027】

上記脱水反応装置の構造では、留出物の液溜まりをより確実に抑制するために、留出物が接触する装置内部に留出物の液溜まりが発生するような部分ができる限りなくなるようにすることが好ましい。例えば、反応槽とコンデンサとを接続する連結管が反応槽やコンデンサの内部に水平方向に突出していると、該突出部分に液溜まりが発生するおそれがあることから、連結管が反応槽やコンデンサの内部に水平方向に突出しないように設置することが好ましい。また、反応槽やコンデンサと連結管の接続部にフランジを有し、該フランジに空隙部がある場合には、フランジと同一径のガスケットを用いる等によりフランジの空隙部をなくすることが好ましい。このように、本発明における脱水反応装置の内部構造は、実質的

に凹部がなくなるようにすることが好ましい。

【0028】

上記脱水反応装置の構造ではまた、反応槽とコンデンサとを接続する連結管の一部又は全部に保温、加温又は加熱手段を設けてもよい。これにより、連結管の内壁面に気化された留出物が凝縮することが防止され、連結管内に液溜まりが発生することを効果的に抑制することができることになる。このような手段としては、例えば、2重管として保温効果を高めたり、断熱材を連結管に取り付けたり、ヒータを取り付けたりすることの他に、熱媒体を内部に循環できるようにした外套を連結管に設けてもよい。

【0029】

本発明の脱水反応生成物の製造方法では、脱水反応装置の内部における留出物の重合をより効果的に防止するため、脱水反応装置の内部に分子状酸素含有ガス及び／又はゲル化防止剤を作用させてもよい。このようなゲル化防止剤としては、例えば、重合禁止剤等が挙げられ、具体的には、フェノチアジン、トリ－p－ニトロフェニルメチル、ジ－p－フルオロフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N－（3－N－オキシアニリノ－1，3－ジメチルブチリデン）アニリンオキシド、ベンゾキノン、ハイドロキノン、メトキノン、ブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、クペロン、塩化銅（II）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、フェノチアジン、ハイドロキノン、メトキノンを用いることが好ましい。

【0030】

上記ゲル化防止剤の量としては、例えば、脱水反応条件、中でも反応系に作用させる熱量や反応系内に仕込む脱水溶剂量等に応じて、留出物の量に見合う量に適宜設定することが好ましく、例えば、反応原料であるアルコールやアミンと（メタ）アクリル酸の仕込み量の合計重量に対して、0.1～5000重量ppmとすることが好ましい。0.1重量ppm未満であると、ゲル化防止剤の作用効果を十分に発揮することができないおそれがあり、5000重量ppmを超えると、作用させる量に見合う作用効果の発現が見込めず不経済となるおそれがある。

より好ましくは、5～500重量ppmである。

【0031】

上記ゲル化防止剤を作用させる方法としては、ゲル化防止剤が有する作用効果を有効に発揮できる方法であれば特に限定されず、例えば、作用させる装置内の部位としては、コンデンサにより凝縮液化させる前のガス状の留出物に対して作用する部位としてもよく、コンデンサにより凝縮液化されて液化した液状の留出物に対して作用する部位としてもよく、上記の両方の部位としてもよい。ガス状の留出物中の重合性化合物に対しては、温度が高い上にゲル化防止剤が作用していないため、特に、ガス状の留出物に対してゲル化防止剤を作用させることが効果的である。また、作用させる時期としては、留出物の留出量に対応して留出開始から反応終了まで逐次的に一定量を作用させることにより、最終的にゲル化防止剤の総量が上記範囲内となるように設定することが好ましい。更に、作用させるゲル化防止剤の形態としては、溶剤等により液化（溶解）した形態、粉末状等の固化した形態、昇華した状態を含む気化した形態等が挙げられ、これらの中でも、溶剤等により液化した形態、特に脱水溶剤と同種の溶剤により液化した形態とすることが好ましい。

【0032】

上記ゲル化防止剤を作用させる具体的な方法としては、例えば、コンデンサの上部、とりわけ塔頂部近傍から連結管に留出物と向流接触するように噴霧する方法；ゲル化防止剤をコンデンサ内部に仕込んでおいて、これにガス状の留出物を吹き込んだり、液化した留出物を流し込んだりして接触、相溶又は分散させる方法等が挙げられる。また、これらの場合では、上記作用部位に加えて、反応槽と連結管との間の接合部（フランジ部）や連結管とコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部等、ゲル状物が形成されやすい部位にゲル化防止剤を作用させてもよく、コンデンサの塔頂部近傍やフランジ部を作用部位とすることが好ましい。なお、フランジ部では、脱水溶剤等を供給することによりゲル化防止効果を奏するようにすることが可能である。

【0033】



本発明では更に、脱水反応生成物が、セメント添加剤の製造原料として用いられることが好ましい。すなわち本発明の製造方法を用いて製造される脱水反応生成物をセメント添加剤の製造原料として用いることが好ましい。これにより、セメント添加剤の製造において、その性質や品質が低下することが抑制されて安定的に製造することが可能となる。

#### 【0034】

本発明の脱水反応生成物の製造方法に用いられる脱水反応装置は、上述したように、重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法において、副生する生成水を反応系から除去しつつ、この際に連結管内にゲル状物が形成するような液溜まりが生じることが抑制されたものであり、製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができる作用効果を発揮するものである。このような脱水反応装置もまた本発明の一つである。

#### 【0035】

次に、本発明における脱水反応工程に用いられる反応原料や反応方法等について説明する。

本発明の脱水反応生成物の製造方法は、重合性化合物を含んでなる反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる。このような重合性化合物としては、カルボキシル基を有する不飽和単量体、アミノ基を有する不飽和単量体、水酸基を有する不飽和単量体が挙げられる。カルボキシル基を有する不飽和単量体とは、少なくともカルボキシル基と不飽和結合を有する単量体である。具体的には、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、シトロネル酸、ウンデシレン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類等やこれらのモノエステル等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0036】

上記脱水反応工程はまた、アルコールと（メタ）アクリル酸とを含む反応液をエステル化反応させてエステルを生成する工程、及び／又は、アミンと（メタ）ア

クリル酸とを含む反応液をアミド化反応させてアミドを生成する工程であることが好ましい。これらの工程において反応原料とされる化合物はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの工程がゲル状物を形成しやすいため、本発明の作用効果を十分に発揮させることができることになる。なお、本明細書中、上記のエステルやアミドをそれぞれエステル化物やアミド化物ともいう。

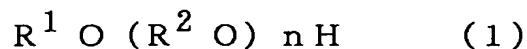
## 【 0 0 3 7 】

上記エステル化反応に使用されるアルコールとしては、水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、アルコール類、フェノール類、ジオール類、3価以上のアルコール類、ポリオール類等が挙げられる。例えば、アルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エチルブタノール、*n*-オクタノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の1級アルコール；*i s o*-プロピルアルコール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、メチルアミルアルコール、2-オクタノール、ノニルアルコールや、日本触媒社製「ソフタノール（商品名）」等の炭素数12～14のアルコール等の2級アルコール；*t e r t*-ブタノール、*t e r t*-ペンタノール等の3級アルコール等が挙げられ、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等が挙げられ、ジオール類としては、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン等が挙げられ、3価以上のアルコール類やポリオール類としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-ペンタントリオール、ペンタエリスリトール、グルコース、フラクトース、ソルビトール、グルコン酸、酒石酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

上記アルコールとしてはまた、本発明により製造される脱水反応生成物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、下記一般式(1)で表される化合物を含有することが好ましく、このような化合物は、アルコールにおける主成分として含有されることが好ましい。この場合、アルコール中には付加的にその他の成分を含んでいても含んでいなくてもよい。

【0039】



式(1)中、 $R^1$ は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $R^2 O$ は、同一又は異なって、炭素数2～18、好ましくは炭素数2～8のオキシアルキレン基を表す。 $n$ は、 $R^2 O$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0～300、好ましくは2～300の数である。なお、平均付加モル数とは、当該化合物1モル中における当該繰り返し単位のモル数の平均値を意味する。

【0040】

上記 $R^1$ の炭素数が30を超えたり、上記 $R^2 O$ の炭素数が18を超えたりすると、エステル化物を製造原料として得られる重合体の水溶性が低下し、セメント添加剤等に用いる場合の用途性能、すなわちセメント分散性能等が低下するおそれがある。また、上記 $n$ が300を超えると、一般式(1)で表される化合物と(メタ)アクリル酸との反応性が低下するおそれがある。

【0041】

上記 $R^1$ や $R^2 O$ の好適な炭素数の範囲は、エステル化物の使用用途により設定されることになる。例えば、エステル化物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、 $R^1$ としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、ノニルフェニル基等のアルキルフェニル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アルケニル基；アルキニル基等が挙げられる。これらの中でも、炭

素数 1～18 の直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基及びアリアル基とすることが好ましい。より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基である。

#### 【0042】

上記  $R^2$  O としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基等が挙げられ、これらの中でも、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が好ましい。なお、 $R^2$  O は、一般式 (1) で表される化合物を構成する繰り返し単位であり、各繰り返し単位は同一であってもよく、異なってもよい。このうち、2 種以上の異なる繰り返し単位を有する場合には、各繰り返し単位はブロック状に付加していてもよく、ランダム状に付加していてもよく、特に限定されるものではない。

#### 【0043】

上記  $n$  の範囲についても、エステル化物の使用用途により設定されることになり、例えば、エステル化物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、2～300 とすることが好ましい。より好ましくは、5～200 であり、更に好ましくは、8～150 である。また、増粘剤等として用いる場合には、10～250 とすることが好ましい。より好ましくは、50～200 である。

#### 【0044】

上記  $n$  が 0 の場合には、水との溶解性や沸点の点から、上記  $R^1$  は、炭素数 4 以上の炭化水素基であることが好ましい。すなわち  $n$  が 0 の場合には、特にメタノールやエタノール等のアルコールでは低沸点のため生成水と共に蒸発して生成水中に溶解することにより、当該アルコール原料の一部が反応系外に留去され、目的とするエステル化物の収率が低下することから、これを防止するためである。

#### 【0045】

上記アミド化反応に使用されるアミンとしては特に限定されず、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアミルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第

三アミン類；アリルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和アミン類；シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン類；アニリン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアニリン等の芳香族モノアミン類；*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン類； $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン等のアミノナフタリン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ポリエチレングリコール（モノ）アミン、ポリエチレングリコール（ジ）アミン等のオキシエチレンアミン類；尿素、チオ尿素等の尿素類；ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンへのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレンイミンへのプロピレンオキサイド付加物等の高分子類等が挙げられる。

## 【0046】

上記エステル化反応やアミド化反応では、（メタ）アクリル酸と共に、その他のカルボキシル基を有する不飽和単量体を用いることができる。カルボキシル基を有する不飽和単量体とは、少なくともカルボキシル基と不飽和結合を有する単量体である。具体的には、クロトン酸、チグリン酸、シトロネル酸、ウンデシレン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0047】

上記エステル化反応やアミド化反応においては、必要に応じて、反応系に触媒を添加して行ってもよく、触媒の存在下で反応を行うことが好ましい。特にエステル化反応では酸触媒が好適であり、反応を速やかに進行させることができる。このような酸触媒としては、水和物及び／又は水溶液の形態で用いてもよく、例えば、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸水和物、キシレンスルホン酸、キシレンスルホン酸水和物、ナフタレンスルホ

ン酸、ナフタレンスルホン酸水和物、トリフルオロメタンスルホン酸、「Nafion（商品名、デュポン社製）」レジン、「Amberlyst 15（商品名）」レジン、リンタングステン酸、リンタングステン酸水和物、塩酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0048】

上記酸触媒の中でも、後述する脱水溶剤と水との共沸温度や反応温度等の点から、常圧（1013 hPa）における沸点が高いもの、具体的には、常圧における沸点が150℃以上であるものが好ましい。より好ましくは、200℃以上である。このような酸触媒としては、例えば、硫酸（常圧における沸点：317℃）、パラトルエンスルホン酸（沸点：185～187℃/13.3 Pa（0.1 mmHg））、パラトルエンスルホン酸水和物、メタンスルホン酸（沸点：167℃/1333.2 Pa（10 mmHg））等が挙げられる。これらの中でも、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸水和物を用いることが好適である。

#### 【0049】

上記酸触媒の使用量としては、所望の触媒作用を有効に発現することができる範囲であれば特に限定されず、例えば、0.4ミリ当量/g以下とすることが好ましい。0.4ミリ当量/gを超えると、エステル化反応時に反応系内で形成されるジエステルの量が増加し、それらを用いて合成されるセメント添加剤用重合体のセメント分散能が低下するおそれがある。より好ましくは、0.36～0.01ミリ当量/gであり、更に好ましくは、0.32～0.05ミリ当量/gである。なお、酸触媒の使用量（ミリ当量/g）とは、反応に使用した酸触媒の $H^+$ の当量数（ミリ当量）を、反応原料の合計仕込み量（g）で割った値で表され、具体的には、下記式により算出される値を意味する。

#### 【0050】

## 【数 1】

$$\text{酸触媒の使用量 (ミリ当量/g)} = \frac{L}{M+N}$$

L : 酸触媒の  $H^+$  の当量数 (ミリ当量)

M : アルコールの仕込重量 (g)

N : (メタ) アクリル酸の仕込重量 (g)

## 【0051】

上記酸触媒の使用量としてはまた、各種の化学製品用途に適用される重合体の製造原料となるエステル化物やアミド化物の有用性や、このような適用用途に要求される基本性能である分散性能等に悪影響を及ぼすことになるゲル状物発生の防止・抑制の点から、反応原料の合計重量に対する酸触媒中の酸の重量の比を X (重量%) とし、酸触媒中の水和物及び／又は水溶液として存在する水分の重量の比を Y (重量%) とした場合に、 $0 < Y < 1.81X - 1.62$

の関係式を満足することが好ましい。

## 【0052】

上記関係式について具体例を挙げて説明すれば、例えば、パラトルエンスルホン酸一水和物を例にとると、反応原料の合計重量に対するパラトルエンスルホン酸の重量の比が X (重量%) であり、反応原料の合計重量に対する一水和物として存在する水分の重量の比が Y (重量%) であるのであって、決して、酸触媒以外の酸成分として、例えば、原料の (メタ) アクリル酸等や水分すなわちエステル化反応により生ずる反応生成水等は、上記 X や Y の対象物とはなり得ない。

## 【0053】

上記酸触媒の使用量が上記関係式を満足しない場合には、例えば、Y が 0 であると、酸触媒中に水和物及び／又は水溶液として存在する水分が存在しないこととなり、エステル化反応時に反応系内で形成されるゲルの量が増加し、それらを用いて合成されるセメント添加剤用重合体等の用途性能として、例えば、セメント分散能等が低下するおそれがある。また、 $Y \geq 1.81X - 1.62$  であると、エステル化反応時に反応系内で形成されるゲルの量が増加し、上記と同様となる。

上記酸触媒の反応系への添加方法としては、一括、連続又は順次行ってもよいが、作業性の面からは、反応槽に、反応原料と共に一括で仕込むことが好ましい。

【0054】

上記エステル化反応やアミド化反応は、重合禁止剤の存在下で行われることが好ましい。これにより、反応原料中の不飽和カルボン酸とその生成物であるエステル化物及び／又はアミド化物の重合を防止することができる。このような重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤が使用でき、特に限定されず、例えば、フェノチアジン、トリ-*p*-ニトロフェニルメチル、ジ-*p*-フルオロフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ベンゾキノン、ハイドロキノン、メトキノン、ブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、クペロン、塩化銅(II)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶解性の点から、フェノチアジン、ハイドロキノン、メトキノンを用いることが好ましい。これらは、脱水反応工程においても溶剤留去工程においても極めて有効に重合禁止能を発揮することができる点から極めて有用である。

【0055】

上記重合禁止剤の使用量としては、反応原料であるアルコール、アミン及び酸の合計仕込量を100重量%とすると、0.001~1重量%とすることが好ましい。0.001重量%未満であると、重合禁止能の発現が充分でなく、反応原料や生成物の重合を有効に防止しにくくなり、1重量%を超えると、エステル化物中に残留する重合禁止剤量が増えるため、品質及び性能が低下するおそれがあり、また、過剰に添加することに見合う効果も得られず、経済的な面から不利となるおそれがある。より好ましくは0.001~0.1重量%である。

【0056】

上記エステル化やアミド化反応における脱水反応操作としては、脱水溶剤がなくても行なえるが、脱水溶剤を用いて行うことにより、例えば、反応系外に生成水と脱水溶剤とを共沸させ、凝縮液化して生成水を分離除去させながら還流させることにより行うことが好ましい。これにより、エステル化反応やアミド化反応で



生成する生成水を効率よく共沸させることができることになる。このような脱水溶剤としては、水と共沸する溶剤であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジオキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、水との共沸温度が150℃以下であるものが好ましく、60～90℃であるものがより好ましい。このような脱水溶剤として具体的には、シクロヘキサン、トルエン、ジオキサン、ベンゼン、イソプロピルエーテル、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。水との共沸温度が150℃を超えると、反応時の反応系内の温度管理や留出物の凝縮液化処理等の制御等を含む取り扱い性が低下するおそれがある。

## 【0057】

上記脱水溶剤を用いる脱水反応操作において、脱水溶剤の使用量としては、反応原料であるアルコール、アミン及び酸の合計仕込量を100重量%とすると、0～100重量%とすることが好ましい。100重量%を超えると、過剰に添加することに見合う効果が得られず、また、反応温度を一定に維持するために多くの熱量が必要となり、経済的な面から不利となるおそれがある。より好ましくは、2～50重量%である。

## 【0058】

上記脱水反応工程において、エステル化反応やアミド化反応は、回分式や連続式いずれの反応操作方法によっても行ない得るが、回分式で行うことが好ましい。また、反応条件としては特に限定されず、反応が円滑に進行する条件であればよいが、例えば、反応温度としては、30～180℃とすることが好ましい。より好ましくは、60～130℃であり、更に好ましくは、90～125℃であり、最も好ましくは、100～120℃である。30℃未満であると、脱水溶剤の還流が遅くなり、脱水に時間がかかる他、反応が進行しにくくなるおそれがあり、180℃を超えると、反応原料の一部が分解することにより、エステル化物やアミド化物により得られる重合体において、セメント分散性能等の各種用途における分散性能や増粘特性の低下や、反応原料の重合、留出物への反応原料の混入量の増加、エステル化物やアミド化物の性能及び品質の劣化等が生じるおそれがある。

る。

【0059】

上記反応条件において、反応時間としては、後述するように反応率が70%以上に達するまでとすることが好ましい。より好ましくは、80%以上に達するまで、更により好ましくは98%以上に達するまでである。通常では、1～100時間、好ましくは3～60時間である。また、反応圧力としては、常圧又は減圧下のいずれで行ってもよいが、設備面から、常圧下で行うことが好ましい。

【0060】

上記エステル化反応やアミド化反応の反応率としては、70%以上となるように設定することが好ましい。70%未満であると、製造されるエステルやアミドの収率が不充分であり、これを重合原料として得られるセメント添加剤用重合体等の用途性能、すなわちセメント分散能等が低下するおそれがある。より好ましくは、70～99%、更に好ましくは、80～98%である。なお、上記反応率とは、反応原料であるアルコールやアミンの仕込み時及び反応終了時の量の比率であって、例えば、下記測定条件で液体クロマトグラフィー（LC）により各々のピーク面積として測定することにより、下記式により算出される値（%）である。

【0061】

【数2】

$$\text{エステル化率 (\%)} = \frac{S-T}{S} \times 100$$

S：仕込みのアルコール測定面積

T：エステル化終了時のアルコールの測定面積

【0062】

反応率測定条件

解析装置：Waters社製 Millennium クロマトグラフィーマネージャー（商品名）

検出器：Waters社製 410 RI検出器（商品名）

使用カラム：GLサイエンス社製 イナートシルODS-2（内径4.6mm、

長さ 2 5 0 mm) (商品名) 3 本

カラム温度: 4 0 °C

溶離液: 水 8 9 4 6 g、アセトニトリル 6 0 0 0 g 及び酢酸 5 4 g を混合して、3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液で p H 4 . 0 に調整した溶液を用いる。

流速: 0 . 6 ml / min

#### 【 0 0 6 3 】

本発明の脱水反応生成物の製造方法では、脱水反応工程において酸触媒を用いた場合には、酸触媒や (メタ) アクリル酸を中和する中和工程を行うことが好ましい。これにより、触媒が活性を失い、エステル化反応やアミド化反応により得られる脱水反応生成物の加水分解が抑制され、重合に関与しない不純物の発生が抑制された結果、重合体の品質や性能の低下を抑制することが可能となる。また、脱水溶剤を用いた場合には、該脱水溶剤を取り除くため、脱水溶剤を留去する溶剤留去工程を行うことが好ましい。

#### 【 0 0 6 4 】

上記中和工程の方法としては、例えば、エステル化反応やアミド化反応の終了後、酸触媒を中和剤で中和することにより行う方法が好ましい。

上記中和剤としては、酸触媒を中和できるものであれば特に制限はない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩；アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類等を挙げることができる。これらが 1 種又は 2 種以上使用される。また、中和剤の形態としては特に限定されず、例えば、アルカリ水溶液の形態とすることが好ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

上記中和工程では、酸触媒や (メタ) アクリル酸が中和されることになるが、酸触媒の全部と、(メタ) アクリル酸の一部が中和されるように設定することが好ましい。この場合、中和される (メタ) アクリル酸は、エステル化反応やアミド化反応後の残りの (メタ) アクリル酸を 1 0 0 重量%とすると、2 0 重量%以下

、好ましくは、0.01～5重量%であることが好ましい。なお、酸触媒と（メタ）アクリル酸とでは、酸触媒の方が酸強度が大きいため、酸触媒から中和されることになる。

#### 【0066】

上記中和工程における中和方法では、脱水溶剤中でエステル化反応やアミド化反応を行う場合には、アルカリと共に多量の水を反応系に添加することが好ましい。すなわち多量の水がない状態では、アルカリが脱水溶剤に難溶であるために濃い状態で系内に浮遊し、このような高濃度のアルカリの浮遊は中和に消費されるまでの長時間にわたって消失せず、エステル化物やアミド化物の加水分解を引き起こすことになる。この場合、水の添加量としては、アルカリの使用形態にもよるが、例えば、40～60重量%のアルカリ水溶液を中和剤として添加する場合には、アルカリ水溶液とは別に、アルカリ水溶液の1重量部に対して、通常5～1000重量部とすることが好ましい。より好ましくは、10～100重量部である。5重量部未満であると、アルカリが反応系内で不均一になるおそれがあり、1000重量部を超えると、生産性を確保するために中和槽が別途必要となる等、生産コストが上昇するおそれがある。

#### 【0067】

上記中和工程における中和温度としては、例えば、90℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、0～80℃である。更により好ましくは25～65℃である。90℃を超えると、添加される中和剤が加水分解の触媒として作用し、加水分解生成物を多量に生成するようになるおそれがある。80℃以下であると、加水分解生成物の生成がより充分に抑制されることになるが、0℃未満であると、反応液が粘稠になることに起因して攪拌がしにくくなる他、反応後に水を留去するため所定の温度まで降温するのに長時間を要したり、室温よりも低い温度まで降温するのに新たに冷却手段（装置）を設けたりする必要が生じて生産コストが上昇するおそれがある。

#### 【0068】

上記溶剤留去工程において、脱水溶剤の留去方法としては特に限定されず、例えば、脱水溶剤のみを留出するようにして留去してもよく、他の適当な添加剤を加

えて留去してもよいが、水を用いて脱水溶剤と共沸させて留去することが好ましい。この場合、中和工程が行われたことにより、反応系内に酸触媒やアルカリが実質的に存在しないため、水を加えて昇温しても加水分解反応が起こらない。このような方法により、より低い温度で効率よく脱水溶剤を除去することができることになる。

#### 【 0 0 6 9 】

上記留去方法の条件としては、反応系内の脱水溶剤を好適に留出（蒸発）させるように設定すれば特に限定されず、例えば、溶剤留去中の反応槽内の液温（常圧下）としては、水を用いる場合には、通常 8 0 ～ 1 2 0 ℃ とすることが好ましい。より好ましくは、9 0 ～ 1 1 0 ℃ である。また、水を用いない場合には、通常 8 0 ～ 1 6 0 ℃ とすることが好ましい。より好ましくは、9 0 ～ 1 5 0 ℃ である。上記のいずれの場合にも、上記温度よりも低いと、脱水溶剤を蒸発させるのに十分な温度（熱量）とはならないおそれがあり、上記温度よりも高いと、重合を引き起こすおそれがある他、多くの熱量が大量の低沸点原料の蒸発に消費されるおそれがある。反応槽内の圧力としては、常圧下又は減圧下いずれで行ってもよいが、設備面から、常圧下で行うことが好ましい。

上記溶剤留去工程において用いる装置系としては、脱水反応工程で用いた装置系をそのまま使用することが好ましい。

#### 【 0 0 7 0 】

本発明の脱水反応生成物の製造方法により得られる脱水反応生成物は、各種の重合体、すなわちセメント添加剤や炭酸カルシウム、カーボンブラック、インク等の顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、石炭・水スラリー（CWM）用分散剤、増粘剤等の化学製品に用いられる重合体を製造するための製造原料として好適に適用されることになる。

#### 【 0 0 7 1 】

以下では、脱水反応生成物の製造方法により得られる脱水反応生成物を製造原料としてセメント分散剤用重合体を製造する方法や、該セメント分散剤用重合体を含有するセメント添加剤を製造する方法、該セメント添加剤を使用する方法について説明する。

## 【0072】

上記セメント分散剤用重合体としては、得られた脱水反応生成物と不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体を重合して得られるポリカルボン酸系重合体が挙げられる。このようなポリカルボン酸系重合体の重合方法としては、特に制限はなく、例えば、重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法を採用できる。

## 【0073】

上記不飽和カルボン酸系単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、シトロネン酸、ウンデシレン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；これらのジカルボン酸とアルコールのモノエステル類等を挙げることができ、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。

## 【0074】

ポリカルボン酸系重合体には、必要に応じて不飽和カルボン酸系単量体以外の単量体を共重合させることもできる。この様な単量体としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類やそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素数1~18、好ましくは1~15の脂肪族アルコールやベンジルアルコール等のフェニル基を有するアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。

## 【0075】

上記ポリカルボン酸系重合体は、特定の重量平均分子量を有する重合体であることが好ましい。例えば、下記測定条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィ

ー（以下、「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算での重量平均分子量としては、例えば、500～500000であることが好ましい。500未満であると、セメント添加剤の減水性能が低下するおそれがあり、50000を超えると、セメント添加剤の減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは、5000～300000であり、最も好ましくは8000～100000の範囲である。

【0076】

上記GPCは、溶離液貯蔵槽、溶離液の送液装置、オートサンプラー、カラムオープン、カラム、検出器、データ処理機等から構成される。例えば、下記の市販の装置を組み合わせることにより測定条件を設定して分子量を測定することができる。

【0077】

分子量測定条件

機種：LCモジュール1plus（商品名、WATERS社製）

検出器：示差屈折計（RI）410示差屈折計（商品名、WATERS社製）

溶離液：0.05M 酢酸ナトリウム、アセトニトリル／イオン交換水＝40／60混合液を酢酸でpHを6に調整したものを使用する。

溶離液の流量：1.0ml/min

カラム：

TSK-GEL ガードカラム（内径6mm、長さ40mm）

+TSK-GEL G-4000SWXL（内径7.8mm、長さ300mm）

+TSK-GEL G-3000SWXL（内径7.8mm、長さ300mm）

+TSK-GEL G-2000SWXL（内径7.8mm、長さ300mm）

（いずれも商品名、東ソー社製）

カラムオープンの温度：40℃

【0078】

検量線：検量線は、標準試料の分子量や数、ベースラインの引き方、検量線近似式の作製方法等により変化する。このため、以下の条件を設定することが好ましい。

## 1. 標準試料

標準試料には、市販の標準ポリエチレンオキシド（PEO）と標準ポリエチレングリコール（PEG）を使用する。標準試料には、次の分子量のものを使用することが好ましい。

1 4 7 0、4 2 5 0、7 1 0 0、1 2 6 0 0、2 4 0 0 0、4 6 0 0 0、8 5 0 0 0、2 1 9 3 0 0、2 7 2 5 0 0（合計 9 点）

これらの標準試料は、以下の点に配慮して選択した。

- （1）分子量 9 0 0 以上の標準試料を 7 点以上使用する。
- （2）分子量 9 0 0 ～ 2 0 0 0 の標準試料を少なくとも 1 点含む。
- （3）分子量 2 0 0 0 ～ 6 0 0 0 0 の標準試料を少なくとも 3 点含む。
- （4）分子量  $2 0 0 0 0 0 \pm 3 0 0 0 0$  の標準試料を少なくとも 1 点含む。
- （5）分子量  $2 7 0 0 0 0 \pm 3 0 0 0 0$  の標準試料を少なくとも 1 点含む。

【0 0 7 9】

## 2. ベースラインの引き方

分子量の上限：水平で安定なベースラインからピークが立ち上がる点とする。

分子量の下限：主ピークの検出が終了した点とする。

## 3. 検量線の近似式

上記標準試料を用いて作製した検量線（「溶出時間」対「 $\log$  分子量」）は 3 次式の近似式を作製し、これを計算に用いる。

【0 0 8 0】

上記ポリカルボン酸系重合体を含有するセメント分散剤では、良好なセメント分散性能及びスランプ保持性能を発揮することができるが、必要により、ポリカルボン酸系重合体以外の公知のセメント添加剤（セメント分散剤）を更に配合してもよい。

【0 0 8 1】

上記セメント分散剤ではまた、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を配合することができる。

このようにして得られるセメント分散剤は、セメントや水を含有するセメント組



成物として、例えば、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いられることになる。

#### 【0082】

上記セメント分散剤の水硬性材料への添加量としては、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮することになるが、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメントの重量を100重量%とすると、0.001～5重量%となるような比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。0.001重量%未満であると、セメント分散剤の作用効果が十分に発揮されないおそれがあり、5重量%を超えると、その効果は実質的に頭打ちとなり、経済性の面からも不利となるおそれがある。より好ましくは、0.01～1重量%である。これにより、高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の作用効果を奏することになる。

#### 【0083】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の脱水反応生成物の製造方法及びそれに用いられる脱水反応装置について、装置構成の一実施形態の概略図を示した図4を用いて説明する。なお、このような実施形態は本発明の代表的な一例であり、本発明の実施形態はこれに限られるものではない。

#### 【0084】

図4では、先ず所定温度まで昇温して脱水反応工程を行った後、所定温度まで降温して中和工程を行い、次いで所定温度まで昇温し脱水溶剤の溶剤留去工程を行うための装置構成が示されている。このような装置構成では、反応槽101内で脱水反応時に生成される反応生成水を含む留出物を留出させ、ゲル状物の発生を防止しながらコンデンサ125にて凝縮液化した後に、水分離器127にて反応生成水を分離除去し、残りの留出物をポンプ142により所定の溶剤循環速度で還流させて反応槽101に戻す循環機構が形成されている。このような循環機構では、反応槽101上部と向流又は並流接触形式の縦型多管式円管形コンデンサ

125の塔頂部とが連結管123により連結され、コンデンサ125の下底部と水分離器127の上部とが配管129により連結されている。

以下では、脱水反応としてエステル化反応を行う場合について説明する。

【0085】

反応槽101は、熱交換手段として、温水や加圧スチーム等を熱媒体に使用し得る外部ジャケット102が設けられている。

上記反応槽101内には、反応温度を計測するための温度センサ（図示せず）が適当な数カ所の部位に取り付けられている。このような温度センサは、反応温度を規定の温度に保つために制御部本体（図示せず）に電氣的に接続されている。

上記装置機構としては、例えば、反応槽101に取り付けられたジャケット102等が挙げられる。

【0086】

上記実施形態では、反応槽101及びコンデンサ125により構成され、反応槽101とコンデンサ125とを接続する連結管123が設けられた脱水反応装置として、反応槽101の容量 $A$  ( $\text{m}^3$ )と連結管123の総水平換算長さ $B$  ( $\text{m}$ )とが、

$$0.05 < (B^3 / A) < 35$$

の要件を満たすように設定されたものを用いることになる。これにより、連結管123等におけるゲル状物の形成を抑制して本発明の作用効果を奏することになる。また、反応槽101の容量 $A$  ( $\text{m}^3$ )を $0.1 \sim 100 \text{ m}^3$ としたり、連結管123の勾配( $\theta$ )が設けたり、該勾配( $\theta$ )を $0.3 \sim 70^\circ$ としたりすることにより、より効果的にゲル状物の形成を抑制することができることになる。

【0087】

上記水分離器127は、SUS304製であり、その内部には仕切板131が設けられており、仕切板131で区切られた2つの室133及び134が形成されている。このうち、コンデンサ125で凝縮液化された留出物が貯められる側の室133の下部と生成水の処理タンク135とが配管137により連結されている。処理タンク135には廃水用の配管139が連結され、水分離器127のもう一方の室134の下部と反応槽101とが配管141で連結され、この配管1

4 1 には、反応槽 1 0 1 内の生成水と共沸する脱水溶剤を貯蔵する脱水溶剤貯蔵タンク 1 4 3 と連結された配管 1 4 5 が合流（連結）されている。また、合流点の手前（水分離器 1 2 7 側）の配管 1 4 1 の経路上には循環ポンプ 1 4 2 が設置され、合流点の後方（反応槽 1 0 1 側）の配管 1 4 1 の経路上には流量計 1 4 4 が設けられている。更に、該流量計 1 4 4 には、計測される流量を積算し、溶剤循環速度を算出するための流量計測システム本体（図示せず）と電氣的に接続されている。

#### 【 0 0 8 8 】

上記実施形態では、反応槽 1 0 1 に、アルコール原料用のステンレススチール（例えば、S U S 3 0 4）製の原料貯蔵タンク 1 0 3、（メタ）アクリル酸原料用の原料貯蔵タンク 1 0 5、酸触媒用の触媒貯蔵タンク 1 0 7、及び、脱水反応後に酸触媒を中和処理するための中和剤（中和剤水溶液）を貯蔵したカーボンスチール（例えば、高炭素鋼）製の中和剤貯蔵タンク 1 1 1 が備えられ、それぞれ配管 1 1 3、1 1 5、1 1 7 及び 1 2 1 により連結されている。配管 1 1 7 には、ポンプ 1 6 7 が設けられている。また、本発明の作用効果をより効果的に発揮させるため、脱水反応時の反応系（反応槽 1 0 1）内の重合を防止するための重合禁止剤を貯蔵した重合禁止剤貯蔵タンク 1 0 9 が配管 1 1 9 によりポンプ 1 6 9 を介して連結されている。

#### 【 0 0 8 9 】

上記原料貯蔵タンク 1 0 5 では、（メタ）アクリル酸が重合しやすく、例えば、メタクリル酸では、長期の保存や熱等によっても重合するため、通常では 0. 1 重量%メトキノン等の微量の重合禁止剤が（メタ）アクリル酸に添加されている。また、図 4 では、常時 3 0 ～ 4 0 ℃ に保温するため、ポンプ 1 1 6 を用いた外部ジャケット 1 5 0（保温手段）を有する循環経路 1 5 1 が設けられ、（メタ）アクリル酸原料を常に 3 0 ～ 4 0 ℃ に保持して重合しないように循環させるような装置構成となっている。

#### 【 0 0 9 0 】

上記原料貯蔵タンク 1 0 5、配管 1 1 5、ポンプ 1 1 6 及び循環経路 1 5 1 内部には、腐食性を有する（メタ）アクリル酸による腐食を防止するため、合成樹脂

等の耐食性材料によるライニング加工が施されているものを使用することが好ましい。同様に、触媒貯蔵タンク 1 0 7、配管 1 1 7、ポンプ 1 6 7 にも酸触媒による腐食を防止するためにテフロン（商品名）、塩化ビニル等合成樹脂等の耐酸性材料によるライニング加工が施されているものを使用することが好ましく、ポンプ 1 6 7 にはマグネットポンプを用いることが好ましい。重合禁止剤の貯蔵タンク 1 0 9、ゲル化防止剤の貯蔵タンク 1 4 7、1 5 9 には、攪拌装置を備えている（図示せず）。粉末状の重合禁止剤を溶剤に溶解させる場合には、十分に攪拌を行い、完全に溶解させることが好ましい。しかしながら、何らかの原因で完全に溶解していない重合禁止剤又はゲル化防止剤の溶液を、ポンプ 1 6 0、1 6 9、1 7 9 で移送すると、ポンプは閉塞を起こし停止することがある。このような事態は、溶解さえ充分であれば起こり得ないことであるが、ポンプ 1 6 0、1 6 9、1 7 9 には、少々のスラリー状の液体が移送されても滞りなく移送を継続できるポンプが好ましい。また、溶剤に溶解した重合禁止剤又はゲル化防止剤を移送する場合には、テフロン、バイトン（いずれも商品名）等の耐薬性の材料でシールされたポンプを使用することが好ましい。この様な条件を満たすポンプとしては、モノポンプ（兵神装備社製）に適当なシールを施すのが最適である。また、反応槽 1 0 1 の下部には、エステル化反応により反応槽 1 0 1 内部に合成されたエステル化物を回収するための配管 1 5 3 が連結されている。

#### 【 0 0 9 1 】

上記実施形態ではまた、本発明の作用効果を効果的に発揮させるため、コンデンサ 1 2 5 の塔頂部には噴霧ノズル 1 2 6 が設けられており、この噴霧ノズル 1 2 6 は、留出物のゲル化防止用のゲル化防止剤を貯蔵するゲル化防止剤貯蔵タンク 1 4 7 と配管 1 4 9 によりポンプ 1 7 9 を介して連結されている。同様に、図 5 に示すように、反応槽 1 0 1 と連結管 1 2 3 の接続部付近には、噴霧ノズル 1 3 6 が連結管 1 2 3 側から反応槽 1 0 1 側に向けて噴霧できるように設けられており、この噴霧ノズル 1 3 6 は水分離器 1 2 7 と配管 1 4 1 により連結されている。

#### 【 0 0 9 2 】

上記循環機構の一部は、脱水反応後に、系内（反応槽 1 0 1 内）の生成物である

エステル化物を含有する溶液から脱水溶剤を含む留出物を留出し、ゲル状物の発生を防止しながら凝縮液化した後に、脱水溶剤を含む留出物を系外に除去するための循環機構としても利用されている。このような循環機構では、水分離器 1 2 7 に、配管 1 5 7 を介して、脱水溶媒を減圧吸引により除去するために真空ポンプ（エゼクタ） 1 5 5 が取り付けられている。また、上記実施形態では、本発明の作用効果を効果的に発揮させるため、新たにコンデンサ 1 2 5 の塔頂部に設けられた噴霧ノズル 1 2 6 に、留出物中の水相でのゲル化防止用に利用される水溶性重合禁止剤を溶かした水溶液（以下、単に「水溶性ゲル化防止剤」ともいう）を貯蔵する水溶性ゲル化防止剤貯蔵タンク 1 5 9 が配管 1 6 1 により連結されている。

#### 【 0 0 9 3 】

上記実施形態では、以上の装置構成により、以下に説明するように脱水反応生成物の製造が行われることになる。

先ず、脱水反応工程として、反応槽 1 0 1 内部に、各原料貯蔵タンク 1 0 3 及び 1 0 5、触媒貯蔵タンク 1 0 7、重合禁止剤貯蔵タンク 1 0 9、並びに、脱水溶剤貯蔵タンク 1 4 3 より、配管 1 1 3、1 1 5、1 1 7、1 1 9 及び配管 1 4 5 を介した配管 1 4 1 を通じて、反応原料であるアルコール及び（メタ）アクリル酸、酸触媒、重合禁止剤及び脱水溶剤をそれぞれ所定量を仕込み、適宜設定された反応温度、ジャケット温度、圧力等の反応条件でエステル化反応を行う。これにより逐次生成する生成水は、反応槽 1 0 1 内に仕込まれた脱水溶剤と共沸され連結管 1 2 3 を通じて留出されることになる。留出されてきたガス流体、すなわち溶剤－水共沸物である留出物は、コンデンサ 1 2 5 に通され凝縮液化される。この凝縮液化の際に、留出物に含まれる（メタ）アクリル酸がゲル化するのを防止するため、反応槽 1 0 1 の容量  $A \text{ (m}^3\text{)}$  と連結管 1 2 3 の総水平換算長さ  $B \text{ (m)}$  とが上記の要件を満たすように設定されている。また、上記実施形態では、ゲル化防止剤貯蔵タンク 1 4 7 より配管 1 4 9 を通じてコンデンサ 1 2 5 の塔頂部に設けられた噴霧ノズル 1 2 6 から所定量のゲル化防止剤を連続的に噴霧して、ガス流体や凝縮液化物である留出物と接触させている。

#### 【 0 0 9 4 】

次いで、凝縮液化された留出物は、コンデンサ 125 の下部より配管 129 を通じて水分離器 127 の室 133 に貯められ、水相と溶剤相の 2 層に分離されることになる。このうち、下層部の生成水は、室 133 の下部より配管 137 を通じて逐次抜かれ、生成水の処理タンク 135 に貯められる。そして、処理タンク 135 内で、必要に応じて、環境基準（廃水基準）値を満足するように化学的又は生物学的に処理された後、配管 139 を通じて、本装置系外に廃水される。一方、水分離器 127 において、ノズル 126 より噴霧されたゲル化防止剤を含有する溶剤相は、仕切板 131 をオーバーフローして隣の室 134 に貯められる。そして、溶剤相は該室 134 の下部よりポンプ 142 により配管 141 を通じて所定の溶媒循環速度で還流され反応槽 101 に戻されることになる。このとき一部は噴霧ノズル 136 を通して噴霧され、反応槽 101 と連結管 123 の接続部付近でのゲル化を防止している。

## 【0095】

更に、中和工程として、脱水反応終了後、降温し反応槽 101 の内温（液温）が、例えば、60℃以下に降温するまで、反応槽 101 の外部ジャケット 102 に冷媒を通じて降温し、その後は所定温度以下を維持するように適宜調整しながら、中和剤貯蔵タンク 111 より配管 121 を通じて反応槽 101 内に、多量の水により所定の濃度まで薄められたアルカリ水溶液（中和剤）を添加することにより酸触媒や（メタ）アクリル酸の一部を部分中和することになる。

## 【0096】

上記中和工程が終了後、溶剤留去工程として、常圧下に、反応槽 101 の外部ジャケット 102 に熱媒（加圧スチーム）を通じて所定の温度まで昇温することにより、反応槽 101 内の脱水溶剤及び部分中和処理の際に加えられている水の他、（メタ）アクリル酸等の未反応の低沸点原料も共沸されて、連結管 123 を通じて留出されることになる。留出されてきたガス状流体である溶剤－水共沸物は、コンデンサ 125 に通され凝縮液化されることになる。この場合にも、（メタ）アクリル酸等の未反応の低沸点原料によりゲル状物が発生するおそれがあるが、反応槽 101 の容量 A ( $\text{m}^3$ ) と連結管 123 の総水平換算長さ B (m) とが上記の要件を満たすように設定されているため、ゲル状物の発生が十分に抑制さ

れることになる。

【0097】

上記溶剤留去工程において凝縮液化された留出物は、留出した脱水溶剤を反応槽101に還流させない以外は、上記脱水反応工程における凝縮液化された留出物と同様に処理されることになる。

【0098】

上記溶剤留去工程においては、溶剤と共に脱水反応工程に比して多量の水がコンデンサ125に入る。重合性化合物が水相側においてゲル化することを防止するため、水溶性ゲル化防止剤貯蔵タンク159より配管161を通じてコンデンサ125の塔頂部に設けられた噴霧ノズル126から所定量の水溶性ゲル化防止剤を連続的に滴下して、留出物と接触させることが好ましい。

【0099】

上記溶剤留去工程の後、反応槽101内に、配管（図示せず）により連結されている水貯蔵タンク（図示せず）又は上水管（図示せず）より調整水を添加して所望の脱水反応生成物の水溶液を得ることになる。得られる脱水反応生成物の水溶液は、配管153より回収（貯蔵）される。

【0100】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」は、特に断りのない限り「重量部」を意味し、「%」は、「重量%」を意味する。

【0101】

実施例1

温度計、攪拌機、生成水分離器2個及び冷却管（コンデンサ）2個を備えた円筒型反応槽にメトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール18500部、メタクリル酸3030部、パラトルエンスルホン酸一水和物の粉体240部、フェノチアジン5.5部及びシクロヘキサン1090部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。反応槽は、外径が30cm（オイルバスで加温）、高さが50cm、内容量（A）が0.03m<sup>3</sup>、であり、反応槽の中心から10cm

の位置に内径約 2 c m の連結管を接続できる構造である。コンデンサは、市販のガラス製ジムロート（冷却筒長 4 0 c m、柴田科学器械工業社製）を使用した。生成水分離器及び連結管には、市販の水分定量受器（容量 2 5 m l、コック付き、柴田科学器械工業社製）を使用した。この実施例においては、連結管の総水平換算長さ（B）を 1 6 c m とし、反応槽側からコンデンサ側に 1 5° の上り勾配を設け、反応槽の中心からコンデンサの中心までの距離を 1 8 c m とした。すなわち、 $B^3 / A$  を 0. 1 3 7 として行った。このときの B と  $B^3 / A$  との関係を図 3 に示した。

#### 【0 1 0 2】

連結管にはアルミホイルを巻き保温した。6 0 時間でエステル化率が 9 9 % に達したのを確認した。得られたエステル化反応液に 6 5 ° C 以下で 4. 2 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 3 1 0 部及び水 3 7 0 2 部を加えてパラトルエンスルホン酸とメタクリル酸の一部を中和した。中和後 9 8 ° C まで昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。そして、シクロヘキサン留去後冷却して 8 0 % のエステル化物の水溶液（M 1）を得た。得られた水溶液（M 1）は、別の容器に移した。コンデンサ及び連結管を点検したところ、ゲルは認められなかった。また、GPC で水溶液（M 1）を調べたところ、ゲルの前駆体と考えられる高分子量物のピークはなかった。

#### 【0 1 0 3】

##### 比較例 1

生成水分離器及び冷却管（コンデンサ）の数を 1 個にした以外は、実施例 1 と同じ反応器を使用した。この比較例においては、連結管の総水平換算長さ（B）を 8 c m とした。すなわち、 $B^3 / A$  を 0. 0 1 7 として行った。

#### 【0 1 0 4】

実施例 1 に比べて反応初期の脱水速度が遅く、7 0 時間かかってエステル化率が 9 9 % に達したのを確認した。連結管には少量だがゲルが付着していた。また、GPC で水溶液（C 1）を調べたところ、ゲルの前駆体と考えられる高分子量物のピークもあった。

#### 【0 1 0 5】



## 比較例 2

2 個の生成水分離器及び冷却管（コンデンサ）を反応器の中心から 7 0 c m 離れたところにそれぞれ固定した以外は、実施例 1 と同じ反応器を使用した。この実施例においては、連結管の総水平換算長さ（B）を 1 2 0 c m とした。すなわち、 $B^3 / A$  を 5 7. 6 として行った。

## 【0 1 0 6】

7 0 時間エステル化を行なったがエステル化率は 9 7 % であり、連結管にはゲルが付着していた。また、GPC で水溶液（C 2）を調べたところ、ゲルの前駆体と考えられる高分子量物のピークもあった。

## 【0 1 0 7】

## 実施例 2

温度計、攪拌機、生成水分離器及び円柱型還流冷却管（コンデンサ）各 1 個を備えた外部ジャケット付円筒型反応槽にメトキシポリ（ $n = 25$ ）エチレングリコール 3 6 3 7 6 部、メタクリル酸 1 0 7 6 0 部、パラトルエンスルホン酸水和物の 7 0 % 水溶液 1 4 7 0 部、フェノチアジン 1 1 部及びシクロヘキサン 2 3 4 4 部を仕込み、反応温度 1 1 5 °C でエステル化反応を行った。反応槽は、外径が 3 . 6 m（ジャケットの厚さを含む）、高さが 3 . 8 m、内容量（A）が 3 0 m<sup>3</sup>、であり、反応槽の中心から 1 . 1 5 m の位置に内径 0 . 2 m の連結管を接続できる構造である。コンデンサは、外径が 0 . 9 m、高さが 4 m の縦型多管型熱交換器（固定管板型）であり、内部に長さが 3 . 5 m、外径が 2 4 m m、厚さが 2 m m の伝熱管を 6 2 4 本もち、塔頂部にゲル化防止剤の溶液を噴霧できる構造となっている。この実施例においては、反応槽とコンデンサの塔頂部を接続する連結管の総水平換算長さ（B）を 1 . 5 5 m とし、反応槽側からコンデンサ側に 0 . 5 7 ° の下り勾配を設け、反応槽の中心からコンデンサの中心までの距離を 2 . 7 m とした。すなわち、 $B^3 / A$  を 0 . 1 2 として行った。このときの B と  $B^3 / A$  との関係を図 3 に示した。

## 【0 1 0 8】

別途、溶解槽にフェノチアジン 1 . 1 部とシクロヘキサン 1 0 8 7 部を混合し、シクロヘキサンの還流開始（内温 1 0 7 °C）からエステル化反応終了までの間、

コンデンサの塔頂部ヘモノポンプ（兵神装備社製）を用いてスプレーノズルから噴霧した。また、反応槽の連結管にも、シクロヘキサンをスプレーノズルから噴霧して、メタクリル酸の重合を防止した。約 2 0 時間でエステル化率が 9 9 % に達したのを確認した。得られたエステル化反応液 5 0 9 2 7 部に 6 5 ℃ 以下で 4 . 2 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 0 3 0 部及び水 5 2 6 9 部を加えてパラトルエンスルホン酸とメタクリル酸の一部を中和した。中和後 9 8 ℃ まで昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂部へ上記溶解槽のゲル化防止剤の溶液を噴霧した。また連結管のジャケットには上部から蒸気を噴き込み、下部の 2 箇所の出口（反応槽側とコンデンサ側）からドレイン及び蒸気を抜き出すことによって保温した。そして、シクロヘキサン留去後冷却して 8 0 % のエステル化物の水溶液（M 2）を得た。得られた水溶液（M 2）は、別途設けた容器に移送した。以上の操作を 8 0 バッチ繰り返したあとでコンデンサ及び連結管の内部を点検したが、ゲルは認められなかった。また、GPCで水溶液（M 2）を調べたが、ゲルの前駆体と考えられる高分子量物のピークは確認されなかった。

【 0 1 0 9 】

## 実施例 3

反応槽とコンデンサの塔頂部を接続する連結管に勾配を設けなかった以外は、実施例 2 と同様にして 8 0 % のエステル化物の水溶液（M 3）を得た。得られた水溶液（M 3）は、別途設けた容器に移送した。以上の操作を 8 0 バッチ繰り返したあとでコンデンサ及び連結管の内部を点検したところ、ゲルは目視でわずかに認められたが、8 0 バッチの繰り返し中に閉塞などの問題が起こる量ではなかった。また、GPCで水溶液（M 3）を調べたところ、ゲルの前駆体である高分子量体は確認されなかった。このときの  $B$  と  $B^3 / A$  の関係を図 3 に示した。

【 0 1 1 0 】

## 実施例 4

反応槽、コンデンサ及びその連結管を次のようにした以外は実施例 2 と同様にして 8 0 % のエステル化物の水溶液（M 4）を得た。反応槽は、外径が 1 . 2 m （ジャケットの厚さを含む）、高さが 1 m （ジャケットの厚さを含む）、内容量（

A) が  $0.1 \text{ m}^3$ 、であり、反応槽の中心から  $0.3 \text{ m}$  の位置に連結管を接続できる構造である。コンデンサは、外径が  $0.4 \text{ m}$ 、高さが  $1 \text{ m}$  の縦型多管型熱交換器（固定管板型）である。この実施例においては、反応槽とコンデンサの塔頂部を接続する連結管の総水平換算長さ（B）を  $1.5 \text{ m}$  とし、反応槽とコンデンサの連結管に勾配を設けず、反応槽の中心からコンデンサの中心までの距離を  $1.8 \text{ m}$  とした。すなわち、 $B^3 / A$  を  $33.8$  として行った。このときの B と  $B^3 / A$  との関係を図 3 に示した。

#### 【0111】

得られた水溶液（M4）は、別途設けた容器に移送した。コンデンサ及び連結管の内部を点検したところ、ゲルは認められなかった。また、GPC で水溶液（M4）を調べたところ、ゲルの前駆体である高分子量体が確認されなかった。

#### 【0112】

#### 実施例 5

実施例 1 と同様の反応装置にジエチレントリアミン  $6000$  部、アジピン酸  $7309$  部を仕込み、窒素雰囲気下攪拌混合した。反応混合物が  $150^\circ\text{C}$  になるまで昇温し、縮重合に伴う反応生成水を除きながら  $20$  時間反応させ、縮重合物  $11332$  部を得た（生成水は  $1977$  部であった）。次にハイドロキノンメチルエーテル  $17$  部、メタクリル酸  $701$  部を仕込み、反応温度  $150^\circ\text{C}$  でアミド化反応を行った。  $10$  時間アミド化反応を行った結果、反応生成水  $160$  部が生成水分離器で分離され、ポリアミドポリアミン  $11890$  部を得た。このポリアミドポリアミン全量を水  $9124$  部に溶解させポリアミドポリアミン水溶液  $21014$  部を得た。このポリアミドポリアミン水溶液  $20134$  部をオートクレーブに仕込み、  $50^\circ\text{C}$  まで昇温し、エチレンオキシド  $5596$  部を  $2$  時間かけて導入し、更に  $50^\circ\text{C}$  で  $2$  時間熟成を行った。これにより  $66\%$  のアミド化物の水溶液（M5）  $25730$  部を得た。得られた水溶液（M5）は、別の容器に移した。コンデンサ及び連結管を点検したところ、ゲルは認められなかった。また、GPC で水溶液（M5）を調べたところ、ゲルの前駆体と考えられる高分子量物のピークは無かった。

#### 【0113】

本実施例 1 ～ 4 及び比較例のエステル化工程での反応組成、反応条件及びエステル化率、エステル化物の製造に使用した反応槽、連結管並びに製造後のゲルの発生状況につき下記表 1 に示す。また、実施例 5 のアミド化反応での反応組成、反応条件や、アミド化物の製造に使用した反応槽、連結管並びに製造後のゲルの発生状況につき下記表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
反応組成 (重量部)	メキシホリ(n=25)エチレングリコール	18500	36376	36376	36376	18500	18500
	マタクリル酸	3030	10760	10760	10760	3030	3030
	パトリルエンスルホン酸	240	1470	1470	1470	240	240
	シクロヘキサン	1080	2344	2344	2344	1080	1080
	フェニチアジン	5.5	11	11	11	5.5	5.5
反応条件	反応温度(°C)	115	115	115	115	115	115
	反応時間(時間)	60	20	20	20	70	70
エステル化率(%)		99	99	99	99	99	97
反応槽	容量 A(m <sup>3</sup> )	0.03	30	30	0.1	0.03	0.03
連結管	水平換算長さ(m)	0.08	1.55	1.55	1.5	0.08	0.6
	本数	2	1	1	1	1	2
	総水平換算長さ B(m)	0.16	1.55	1.55	1.5	0.08	1.2
	勾配(°)	15	0.57	0	0	15	15
式(1)	B <sup>3</sup> /A	0.137	0.12	0.12	338	0.017	57.6
ゲル	目視	なし	なし	あり	なし	あり	あり
	GPC	なし	なし	なし	なし	あり	あり

【0115】

【表 2】

		実施例5
反応組成(重量部)	縮合物(アミン)	11332
	メタクリル酸	701
	ハイドロキノンメチルエーテル	17
反応条件	反応温度(°C)	150
	反応時間(時間)	10
反応槽	容量A(m <sup>3</sup> )	0.03
連結管	水平換算長さ(m)	0.08
	本数	2
	総水平換算長さB(m)	0.16
	勾配(°)	15
式(1)	$B^3/A$	0.137
ゲル	目視	なし
	GPC	なし

【0 1 1 6】

## 【発明の効果】

本発明の脱水反応生成物の製造方法は、上述の構成よりなるので、製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができ、また、得られる脱水反応生成物を高品質のものとすることができる。このような脱水反応生成物は、セメント添加剤（セメント分散剤）や炭酸カルシウム、カーボンブラック、インク等の顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、石炭・水スラリー（CWM）用分散剤、増粘剤等の化学製品の製造原料として好適に用いることができるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

反応槽及びコンデンサと共に、水分離器をも備えて構成された本発明における脱水反応装置の一形態を示した概念図である。

## 【図 2】

反応槽及びコンデンサと共に、水分離器をも備えて構成された本発明における脱

水反応装置の一形態を示した概念図である。

【図 3】

反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) と連結管の総水平換算長さ  $B$  (m) との関係のいくつかの例を示し、一定の反応槽の容量  $A$  ( $m^3$ ) の値を示す各直線において、 $B$  (m) と  $B^3 / A$  との関係を示したグラフである。

【図 4】

本発明の脱水反応生成物の製造方法に用いられる装置構成の一形態を示した概略図である。

【図 5】

本発明の脱水反応生成物の製造方法に用いられる反応槽と連結部の接続部付近に設けられた噴霧ノズルや、コンデンサ内に設けられた噴霧ノズルの一形態を示した概略図である。

【符号の説明】

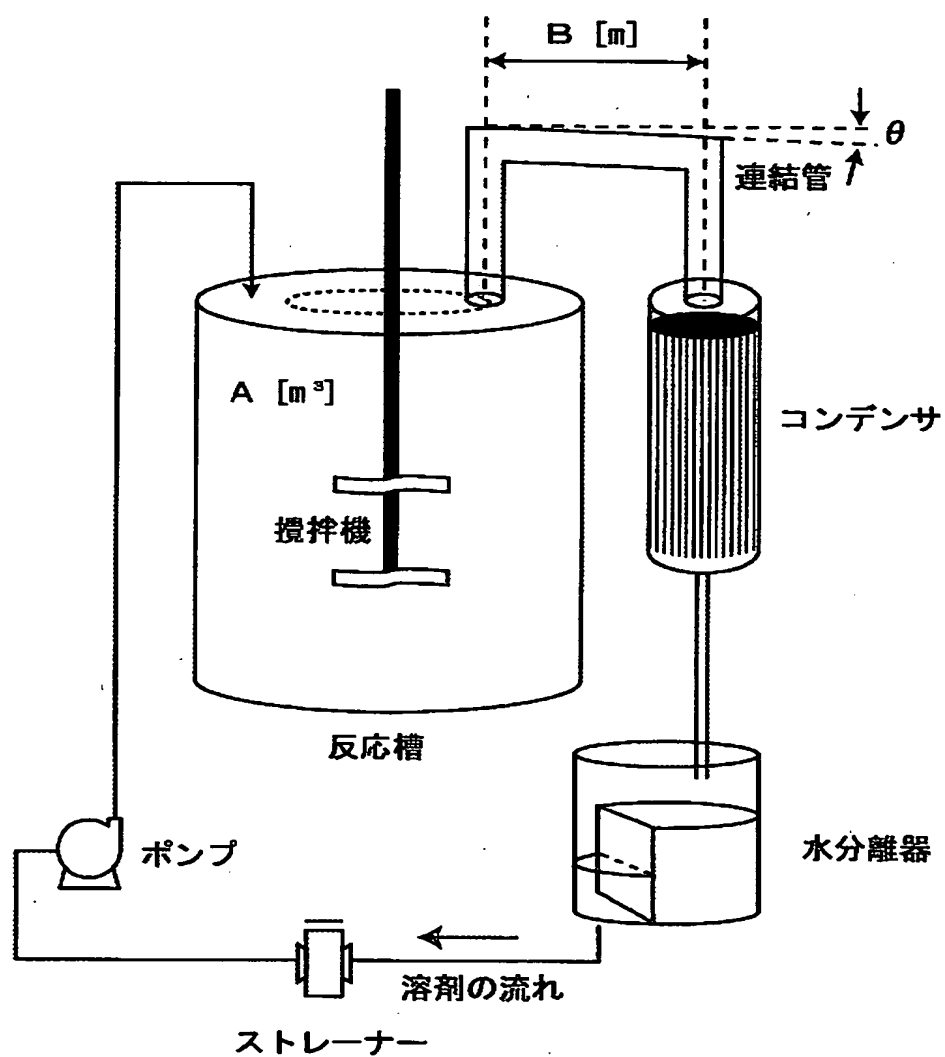
- 1 0 1 反応槽
- 1 0 2、1 5 0 ジャケット
- 1 0 3 アルコール用の原料貯蔵タンク
- 1 0 5 (メタ) アクリル酸用の原料貯蔵タンク
- 1 0 7 触媒貯蔵タンク
- 1 0 9 重合禁止剤貯蔵タンク
- 1 1 1 中和剤貯蔵タンク
- 1 1 3、1 1 5、1 1 7、1 1 9、1 2 1、1 2 9、1 3 7、1 3 9、1 4 1、  
1 4 5、1 4 9、1 5 3、1 5 7、1 6 1 配管
- 1 1 6、1 6 0、1 6 7、1 6 9、1 7 9 ポンプ
- 1 2 3 連結管
- 1 2 4 保温用二重管
- 1 2 5 コンデンサ
- 1 2 6、1 3 6 噴霧ノズル
- 1 2 7 水分離器
- 1 3 1 仕切板

- 1 3 3、1 3 4 水分離器内部の室
- 1 3 5 生成水の処理タンク
- 1 4 2 循環ポンプ
- 1 4 3 脱水溶剤貯蔵タンク
- 1 4 4 流量計
- 1 4 7 ゲル化防止剤貯蔵タンク
- 1 5 1 循環経路
- 1 5 5 真空ポンプ
- 1 5 9 水溶性ゲル化防止剤貯蔵タンク

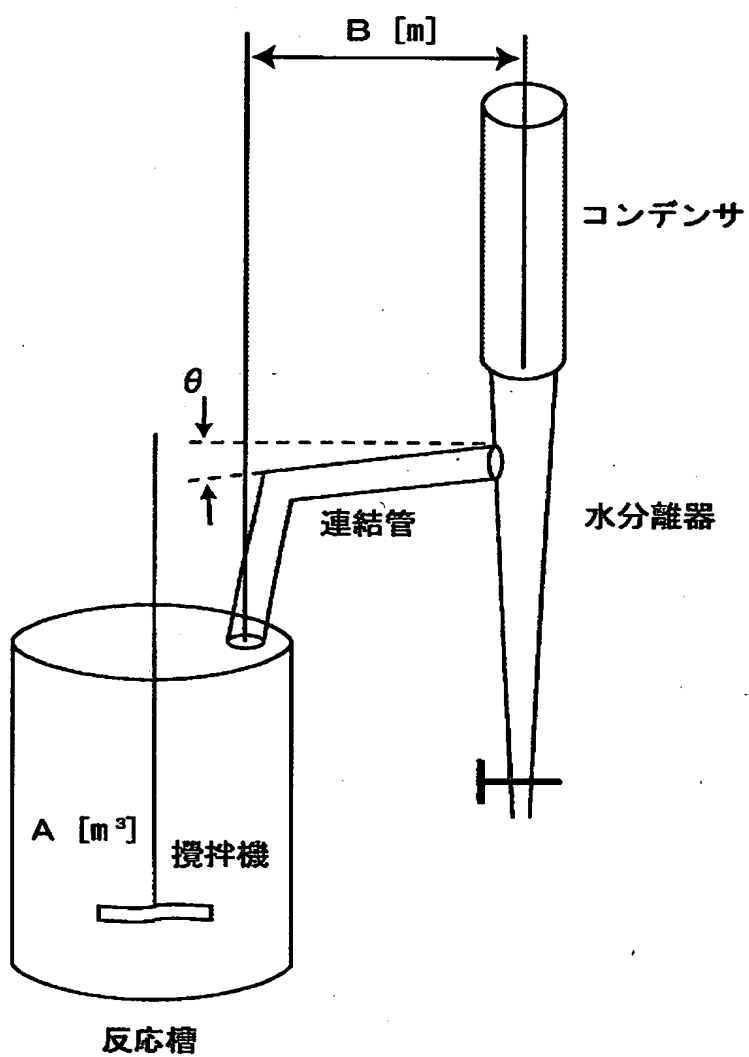


【書類名】 図面

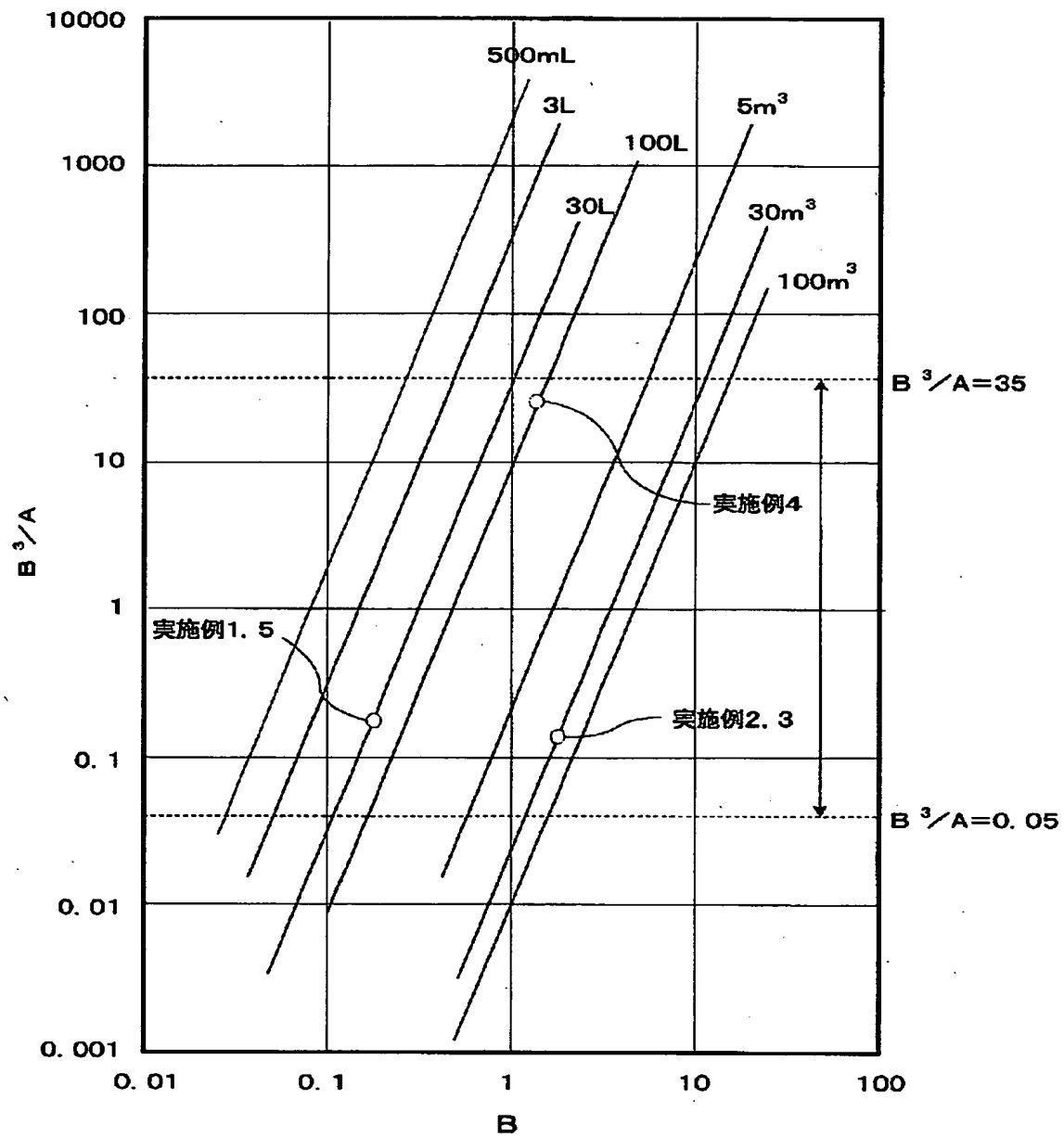
【図1】



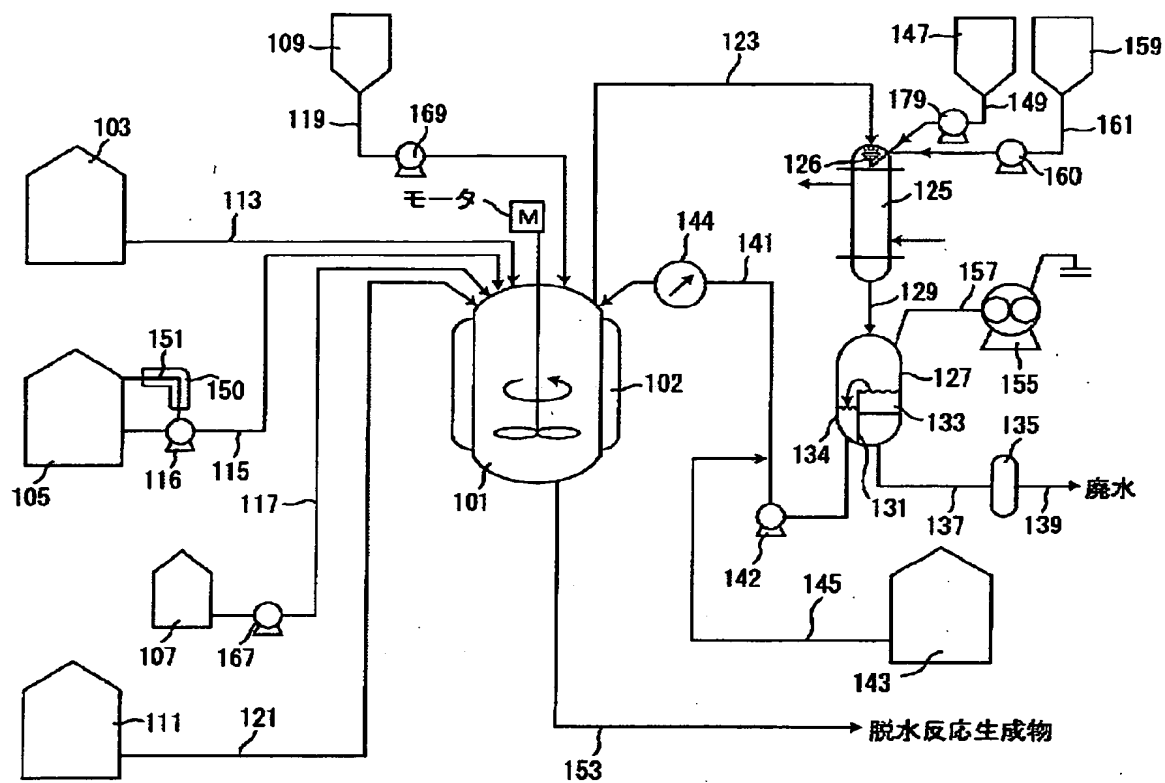
【図 2】



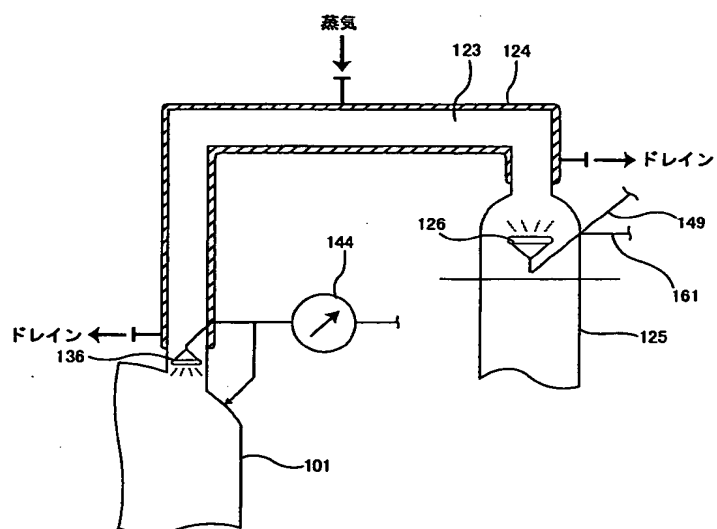
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、副生する生成水を反応系から除去しつつ、ゲル状物の形成が十分に抑制されるようにすることにより、製造工程での不具合の発生や、各種の化学製品の性能や品質の低下を十分に抑制することができる脱水反応生成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 重合性化合物を含む反応液を脱水反応に付する脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、該脱水反応工程は、反応槽、コンデンサ及び該反応槽と該コンデンサとを接続する連結管を必須とする脱水反応装置を用いて行われ、該脱水反応装置は、該反応槽の容量  $A$  ( $\text{m}^3$ ) と該連結管の総水平換算長さ  $B$  (m) とが、

$$0.05 < (B^3 / A) < 35$$

の要件を満たすものである脱水反応生成物の製造方法。

【選択図】 なし

特2000-361896

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-361896
受付番号	50001532655
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年12月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月28日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒